



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Klassierung: 8 k, 1/10

Int. Cl.: D 06 m 15/00

Anmeldungsdatum: 23. Dezember 1963, 17 Uhr

Gesuch bekanntgemacht: 15. Oktober 1968

s

## HAUPTPATENTGESUCH

Triatex AG, Zürich

Verfahren zur Erzielung permanenter Versteifungseffekte auf textilen  
cellulosehaltigen Flächengebilden

Heinz Waibel, Werner Meier, Ponte San Pietro (Bergamo, Italien), Karl Thurnher, Dornbirn (Oesterreich),  
und Martin W. Schwammer, Urdorf (Schweiz), sind als Erfinder genannt worden

1 Die Erfindung betrifft ein Verfahren, das dazu dient, weiche textile cellulosehaltige Flächengebilde wie Gewebe, Gewirke oder Wirt-Faser-Vliese, wasch- und chemischreinigungsbeständig zu versteifen und gleichzeitig mit sehr guter Sprungelastizität auszustatten.

Zu den bekannten Verfahren, die Textilien Halt, Fülle und Steifheit verleihen, gehören Behandlungen mit Verdickungsmitteln, die vor allem aus Stärke, Einweißstoffen, Gummi oder Extrakten schleimbildender Algen oder Flechten gewonnen werden. Die Verdickungsmittel werden dabei gewöhnlich in wäßriger Phase appliziert und anschließend wird das Textilgut getrocknet. Den durch solche Appreturen erzielten Versteifungseffekten haftet aber als wichtigster Nachteil eine sehr geringe Beständigkeit gegen Wascheinflüsse und chemische Reinigungsbehandlungen an. Eine wesentliche Verbesserung läßt sich dadurch erreichen, daß die Verdickungsmittel zusammen mit Formaldehyd oder stickstoffhaltigen Formaldehydderivaten und einem sauren Katalysator appliziert werden. Beim Trocknen bzw. durch eine gesonderte Hitzebehandlung wird der Appreturfilm in eine wasserunlösliche und damit weitgehend reinigungsbeständige Form übergeführt. Charakteristisch für solche Verfahren ist die Behandlung der Textilien im wasserarmen oder wasserfreien Zustand, bei stark erhöhten Temperaturen und in Anwesenheit von Säuren oder säurespendenden Verbindungen. Die Textilien erfahren durch diese Behandlung bei höherer Temperatur eine unerwünschte Versprödung und damit verbunden meistens einen beträchtlichen Rückgang der Festigkeitseigenschaften.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist nun ein Verfahren zur Erzielung permanenter Versteifungseffekte auf textilen cellulosehaltigen Flächengebilden, bei welchem das textile Flächengebilde mit einem höhermolekularen Filmbildner, der im Molekül eine oder mehrere Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthält, mit

2 einer starken Säure oder Base als Katalysator und einer reaktionsfähigen Verbindung, die in Anwesenheit des Katalysators mit dem Filmbildner sowie gegebenenfalls mit der Fasersubstanz zu reagieren vermag, in Gegenwart von Wasser behandelt wird, und ist dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion auf dem Flächengebilde bei einer Temperatur unter 100° C erfolgt, wobei die Wassermenge während der Reaktion nicht mehr als 20 Gew.%, bezogen auf das Flächengebilde, beträgt.

Die bereits genannten Nachteile der bisherigen Verfahren, insbesondere die Hitzebehandlung von Textilgut und Filmbildner im wasserarmen oder wasserfreien Zustand in Anwesenheit von Säure oder säurespendenden Mitteln und die damit verbundene Versprödung von Fasergut und Filmbildner sowie die oft hohe Festigkeitseinbuße des textilen Flächengebildes werden erfindungsgemäß dadurch vermieden, daß einerseits die als Katalysator verwendete Säure oder Base bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen zur Einwirkung gelangt, wodurch die Faserschädigung in engen Grenzen gehalten werden kann. Andererseits gestattet das Arbeiten bei Temperaturen unter 100° C Filmbildner und, wenn gewünscht, auch Fasermaterial in einem bestimmten, durch die Zusammensetzung des Appreturbades zu steuernden Quellungszustand zu belassen, wodurch eine erhöhte Reaktionsbereitschaft für die Überführung des Filmes in den wasser- bzw. lösungsmittelunlöslichen Zustand und damit eine erhöhte Permanenz erzielbar sind und zudem eine unerwünschte Versprödung von Faser-substrat und Filmbildner vermieden werden kann.

Als geeignete Filmbildner kommen höhermolekulare Stoffe, welche im Molekül eine oder mehrere Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthalten, in Betracht, unter anderem:

– höhermolekulare Kohlehydrate sowie deren Derivate, insbesondere Stärke und ihre Abkömmlinge;

- Polymere des Vinylalkohols, dessen Hydroxylgruppen gegebenenfalls teilweise substituiert sind;
- Proteine;
- Polyamide und Polyurethane.

Die Filmbildner werden auf der Faser in eine wasser- und lösungsmittelbeständige Form übergeführt durch Reaktion mit Verbindungen, welche in Anwesenheit eines sauren oder basischen Katalysators mit dem Filmbildner sowie gegebenenfalls mit sich selbst und mit der Fasersubstanz zu reagieren vermögen. In Kombination mit starken Mineralsäuren als Katalysatoren sind unter anderem Verbindungen aus der N-Methylol-Klasse sowie Aldehyde mit 1 bis 10 C-Atomen verwendbar. Wird Lauge als Katalysator benützt, so können als reaktionsfähige Verbindungen verwendet werden z. B.:

- Verbindungen, die mindestens zwei Oxiranringe enthalten,
- Verbindungen, die im Molekül mindestens zwei Chlorhydringruppierungen besitzen,
- Epichlorhydrin,
- Dihalogenpropanol,
- Divinyl-derivate, deren Vinylgruppierungen durch Carbonyl-, Sulfon- oder Sulfoniumgruppen aktiviert sind.

Die Durchführung des Verfahrens kann derart erfolgen, daß man zunächst die filmbildende Komponente zusammen mit der reaktionsfähigen Verbindung, gegebenenfalls zusammen mit Weichmachern, Netzmitteln und sonstigen Zusätzen, auf das textile Flächengebilde aufbringt, worauf anschließend, gegebenenfalls nach einer Zwischentrocknung, mit dem den Katalysator enthaltenden Flüssigkeitsgemisch behandelt wird. Anschließend kann gewaschen und getrocknet werden. Andererseits ist es auch möglich, zunächst nur die filmbildende Komponente aufzubringen und, gegebenenfalls nach einer Zwischentrocknung, mit dem Flüssigkeitsgemisch, welches außer dem Katalysator die reaktionsfähige Verbindung sowie weitere Zusätze enthält, zu behandeln.

Der Katalysator und die reaktionsfähige Verbindung gelangen in wasserhaltiger Lösung zur Einwirkung, wobei die Quellung des Fasersubstrates bzw. des Filmbildners während der Reaktion herabgesetzt wird. Die Flüssigkeit, in welcher Katalysator und reaktionsfähige Verbindung enthalten sind, soll einen Wassergehalt von nicht mehr als 20 Gew.%, bezogen auf das Flächengebilde, aufweisen und kann außerdem noch organische Lösungsmittel enthalten.

Die Überführung der Filmbildner-Komponente in den wasser- bzw. lösungsmittelunlöslichen Zustand erfolgt durch Reaktion bei Temperaturen unter 100° C, vorzugsweise zwischen 10 und 30° C.

#### Beispiel 1

Ein für Steifeinlagen für Kleiderstoffe zu verwendendes Baumwollgewebe in Leinwandbindung mit einem Gewicht von 320 g/m<sup>2</sup> wird in üblicher Weise entschlichtet, abgekocht und gebleicht.

Das appreturbereite Gewebe wird auf einem 3-Walzen-Foulard mit einer Appreturflotte behandelt, die 150 g/l einer handelsüblich aufgeschlossenen Stärke sowie 300 g/l einer 50 % igen Lösung von Dimethyldioxyäthylenharnstoff enthält. Der Abquetscheffekt wird auf 68 % eingestellt. Das foulardierte Gewebe wird auf dem Spannrahmen bei 100° C auf eine Restfeuchtigkeit von 3,5 % getrocknet. Anschließend sprüht man auf das Gewebe gleichmäßig über die ganze Breite eine Lösung,

welche 950 Teile Ameisensäure (85 % ig) und 50 Teile Schwefelsäure (98 % ig) enthält, so daß eine Auflage von etwa 80 g/m<sup>2</sup> erzielt wird. Das Gewebe wird faltenfrei in aufgerolltem Zustand bei Raumtemperatur 24 Stunden belassen und anschließend gründlich mit heißem und kaltem Wasser gespült. Nach dem Trocknen zeigt das so ausgerüstete Gewebe einen hohen Versteifungseffekt, der auch durch wiederholte Kochwäsche nur unwesentlich vermindert wird. Zudem besitzt das Gewebe ausgezeichnete Formstabilität.

#### Beispiel 2

Ein für Einlagen in üblicher Weise verfestigtes FaserVLies, welches 50 % Polyamid-Stapelfasern und 50 % Regenerat-Cellulose-Stapelfasern enthält und ein Gewicht von 95 g/m<sup>2</sup> aufweist, wird mit einer 50 g/l Gelatine enthaltenden wäßrigen Lösung foulardiert und getrocknet. Anschließend wird mit einer 50 % igen Lösung von Natriumhydroxyd in 40 % igem Äthylalkohol mit einer Aufnahme von 60 % foulardiert, worauf mit einer Tausendpunktwalze einseitig auf das VLies Epichlorhydrin aufgebracht wird. Die Geschwindigkeit dieser Walze wird gegenüber der VLies-Geschwindigkeit derart eingestellt, daß eine Auftragsmenge von 30 Gewichtsprozenten Epichlorhydrin resultiert. Das Gewebe wird sofort anschließend aufgerollt, mit einer Polyäthylenfolie dicht verpackt und während 8 Stunden bei Raumtemperatur belassen. Anschließend wird gründlich ausgewaschen und unter Verwendung von Essigsäure neutralisiert. Man erhält ein permanent versteiftes und absolut dimensionsstabiles Einlage-Material.

#### Beispiel 3

Ein Einlagegewebe in Leinwandbindung, welches aus 100% Baumwolle in Kette und Schuß besteht, wurde durch Abkochen und Bleichen vorbehandelt. Das Quadratmeter-Gewicht betrug etwa 240 g und die Fadenzahl (pro cm) in der Kette 23 und im Schuß 19. Die Gewebemuster wurden

a) erfindungsgemäß nach Beispiel 1, b) erfindungsgemäß nach der anschließend beschriebenen Variante und c) konventionell nach der darauffolgend beschriebenen Methode ausgerüstet.

b) Die Appretur und Trocknung erfolgten gemäß Beispiel 1. Anschließend wurde auf das Gewebe über die ganze Breite eine Lösung appliziert, welche

37,0 % Isopropanol,  
0,2 % nichtionogenes Netzmittel («SANDOZIN NI»),  
45,5 % Ameisensäure,  
2,8 % Salzsäure

enthält, wobei eine Auflage von 84 g/m<sup>2</sup> resultierte. Das Gewebe wurde anschließend faltenfrei in aufgerolltem Zustand 20 Stunden bei 20° C belassen und dann gründlich mit heißem und kaltem Wasser gespült.

c) Drei Gewebemuster wurden mit einer Appreturflotte, welche

300 g/l einer 50 % igen Lösung von technischem Dimethyldioxyäthylenharnstoff,  
30 g/l technisches Magnesiumchloridhexahydrat,  
0,5 g/l nichtionogenes Netzmittel «SANDOZIN NI»,  
25/50/100 g/l abgebaute Stärke «NORDEDUX 150 T»

enthält, appretiert.

Die Appreturflotte wurde mit einem Abquetscheffekt von 80 % foulardiert. Anschließend wurde 12 Sekunden bei 130° C getrocknet und 5 Minuten bei 150° C kondensiert. Die Muster wurden darauf mit heißem und kaltem Wasser gründlich gespült und wieder getrocknet. Alle Gewebemuster wurden auf Biegesteifheit, Weiterreißfestigkeit und Waschbeständigkeit nach den folgenden Methoden geprüft:

#### Biegesteifheit

Ein horizontal über einer Öffnung liegender Probestreifen von 40 mm x 10 mm (längere Dimension = Prüfrichtung) wird unter Benützung eines empfindlichen Dynamometers durch Belastung in Probenmitte um genau 18 % durchgebogen. Die für diese Auslenkung erforderliche Kraft ist ein reproduzierbares Maß für die Steifheit des textilen Flächengebildes. Es werden nachstehend die Mittelwerte von jeweils vier Einzelbestimmungen angegeben. Da die Versuche labormäßig durchgeführt wurden, ist die Bestimmung der Biegekraft in Kettrichtung bei denjenigen Geweben, die in aufgerolltem Zustand (bei Laborversuchen mit verhältnismäßig geringem Krümmungsradius) vernetzt wurden, problematisch. Je nachdem nämlich, ob die Krafteinwirkung von der konvexen oder konkaven Gewebeseite her erfolgt, resultieren andere Werte. Aus diesem Grund wurde die Prüfung auf die Schlußrichtung beschränkt.

#### Weiterreißfestigkeit

Bei Einlagegeweben stellt die Reißfestigkeit infolge der normalerweise eher schweren Gewebequalitäten selten Probleme. Hingegen kommt der Weiterreißfestigkeit aufgrund des Zusammenhanges mit der Verarbeitbarkeit, insbesondere mit der Nähbarkeit, große Bedeutung zu. Die Weiterreißfestigkeit wurde nach der ELMEN-DORF-Methode in Schußrichtung (= schwächere Geweberichtung) gemessen.

#### Waschbeständigkeit

Zur Beurteilung der Waschbeständigkeit der erzielten Ausrüsteffekte wurden die Gewebe in einer Haushaltswaschmaschine vom Trommeltyp unter haushaltsüblichen Bedingungen mit 3 g/l Vollwaschmittel fünf Kochwäschen unterzogen. Die gewaschenen Proben wurden vor der erneuten Messung auf einer Presse trocken gebügelt und anschließend im Normalklima klimatisiert.

Den Prüfwerten kann entnommen werden, daß man nach der konventionellen Ausrüsttechnik im Vergleich zur erfindungsgemäßen Arbeitsweise die gewünschten Versteifungseffekte zwar mit geringeren Konzentrationen an Versteifungskomponenten erreicht, hingegen weisen die erfindungsgemäß ausgerüsteten Gewebe einmal eine deutlich bessere Steifheits-/Festigkeits-Relation auf und darüber hinaus eine höhere Waschbeständigkeit. Diese beiden Vorteile sind für die Qualität von Steifeinlagen entscheidend.

	Erfindungsgemäße Ausrüstung		Konventionelle Ausrüstung		
	Beispiel 1 (a)	Variante (b)	(c)		
Stärke im Appreturbad (g/l)	150	150	25	50	100
Biegekraft in Schußrichtung					
original (g)	2,3	4,9	1,4	3,1	6,4
5 Kochwäschen (g)	1,1	1,9	0,2	0,4	1,7
(%, bezogen auf original)	48	39	14	13	27
Weiterreißfestigkeit in Schußrichtung (g)					
original	400	320	362	230	144
5 Kochwäschen	589	499	422	355	166

#### PATENTANSPRUCH I

Verfahren zur Erzielung permanenter Versteifungseffekte auf textilen cellulosehaltigen Flächengebilden, bei welchem das textile Flächengebilde mit einem höhermolekularen Filmbildner, der im Molekül eine oder mehrere Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthält, mit einer starken Säure oder Base als Katalysator und einer reaktionsfähigen Verbindung, die in Anwesenheit des Katalysators mit dem Filmbildner sowie gegebenenfalls mit der Fasersubstanz zu reagieren vermag, in Gegenwart von Wasser behandelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion auf dem Flächengebilde bei einer Temperatur unter 100° C erfolgt, wobei die Wassermenge während der Reaktion nicht mehr als 20 Gew.%, bezogen auf das Flächengebilde, beträgt.

#### UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß die höhermolekularen Stoffe, die reaktionsfähigen Verbindungen und der Katalysator gemeinsam zur Anwendung gebracht werden.

2. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß die höhermolekularen Stoffe, die reaktionsfähigen Verbindungen und der Katalysator nacheinander zur Anwendung gebracht werden.

3. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung bei Temperaturen zwischen 10 und 30° C erfolgt.

4. Verfahren nach Patentanspruch I oder einem der Unteransprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als reaktionsfähige Verbindungen N-Methylol-Verbindungen oder Verbindungen, die mindestens eine Aldehydgruppe und im Molekül 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthalten, zusammen mit starken Mineralsäuren als Katalysatoren verwendet.

5. Verfahren nach Patentanspruch I oder einem der Unteransprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als reaktionsfähige Verbindungen Verbindungen mit mindestens zwei Oxiran-Ringen, Verbindungen mit mindestens zwei Chlorhydrin-Gruppierungen, Epichlorhydrin, Dihalogenpropanol oder Divinyl-derivate, deren Vinylgruppierungen durch Carbonyl-, Sulfon- oder

Sulfoniumgruppen aktiviert sind, zusammen mit starken Basen als Katalysatoren verwendet.

6. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß man den höhermolekularen Stoff sowie die reaktionsfähige Verbindung zusammen auf das textile Flächengebilde aufbringt und anschließend, gegebenenfalls nach einer Zwischentrocknung, mit dem Katalysator behandelt.

7. Verfahren nach Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß man den höhermolekularen Stoff auf das textile Flächengebilde aufbringt und, gegebenenfalls nach einer Zwischentrocknung, mit dem Katalysator und der reaktionsfähigen Verbindung behandelt.

8. Verfahren nach Patentanspruch I oder einem der Unteransprüche 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß

man den Katalysator und gegebenenfalls die reaktionsfähige Substanz in wäßriger Lösung appliziert.

9. Verfahren nach Patentanspruch I oder einem der Unteransprüche 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß man den Katalysator und gegebenenfalls die reaktionsfähige Substanz in einem Gemisch, welches neben organischen Lösungsmitteln nicht mehr als 20 % Wasser enthält, appliziert.

## PATENTANSPRUCH II

Textile Flächengebilde, hergestellt nach dem Verfahren gemäß Patentanspruch I.

Triatex AG

Vertreter: E. Blum & Co., Zürich

**Entgegengehaltene Schrift- und Bildwerke**

*Französische Patentschriften*

Nrn. 1 313 804, 81 755

(2. Zusatz zum Hauptpatent Nr. 1 266 484)